

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-279991

⑤Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	④公開 平成3年(1991)12月11日
G 09 F 3/02		E 6447-5G	
B 32 B 7/02	1 0 5	6639-4F	
7/12		6639-4F	
27/00	1 0 4	7717-4F	
33/00		7141-4F	
C 09 J 7/02	J L E	6770-4J	
G 09 F 3/02	F	6447-5G	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

④発明の名称 耐熱性印刷用基材及びラベル

②特 願 平2-80264

②出 願 平2(1990)3月28日

⑦発 明 者 竹 ノ 下 逸 郎 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑦発 明 者 富 永 孝 志 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑦発 明 者 赤 田 祐 三 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑦出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
 ⑦代 理 人 弁 理 士 藤 本 勉

## 明 細 書

1. 発明の名称 耐熱性印刷用基材及びラベル

2. 特許請求の範囲

1. 無機粉末を有機バインダで成形してなる無機粉末層の片側に硬化型耐熱接着層を少なくとも有してなり、その硬化型耐熱接着層がアクリロニトリル・ブタジエン系共重合体とノボラック型フェノール樹脂を成分とすることとを特徴とする耐熱性印刷用基材。

2. 無機粉末層と硬化型耐熱接着層の間に柔軟な耐熱性基材を有する請求項1に記載の耐熱性印刷用基材。

3. 請求項1に記載の耐熱性印刷用基材における無機粉末層にインクパターンを形成してなることを特徴とするラベル。

3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、高温下でも接着状態を維持して耐熱性に優れた耐熱性印刷用基材、及びそれを用いたラベルに関する。

## 発明の背景

多品種少量生産へと生産体制が変遷するなか、耐熱性プラスチックや金属、焼成セラミックやガラスなどからなる製品、あるいは半製品や部品等の管理に用いる識別ラベルとして、これまでの焼成セラミックやステンレス、ほうろう体などからなる基板タイプのものを用いるのでは、剛性による曲面固着性欠如の問題、現場等でのパターン付与の困難性による識別ラベルの臨機形成性欠如の問題、ビス止め等による固着に手間を要して簡便固着性欠如の問題などがあるため新たなタイプの識別ラベルが要望されている。

## 従来の技術及び課題

従来、前記に於ける識別ラベルとして、ポリエステルなどの如きプラスチックフィルム、ないしその金属蒸着物や紙等からなる基材に、バーインパクトプリンタや熱転写プリンタ等でパターンを付与したものが提案されている。しかし、基材の耐熱性がプリンタによる加熱温度に耐える程度のものであり、耐熱性に乏しい問題点があった。

一方、ポリイミドフィルムの裏面にアクリル系粘着剤層を有するラベル基材も提案されている。しかしながら、200℃以下の加熱温度で粘着面が浮いて被着体より剥離する問題点があった。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、曲面への固着性、パターンの臨機形成性、及び簡便固着性を満足させつつ、350℃程度の加熱温度にも耐えてその接着状態を維持する高耐熱性の印刷用基材、ないしラベルを開発して前記の課題を克服したものである。

すなわち本発明は、無機粉末を有機バインダで保形してなる無機粉末層の片側に硬化型耐熱接着層を少なくとも有してなり、その硬化型耐熱接着層がアクリロニトリル・ブタジエン系共重合体とノボラック型フェノール樹脂を成分とすることを特徴とする耐熱性印刷用基材、及び

前記の耐熱性印刷用基材における無機粉末層にインクパターンを形成してなることを特徴とするラベルを提供するものである。

#### 作用

無機粉末層の形成は例えば、溶液や溶融液等とした液状の有機バインダと無機粉末との混合物を支持基材上に展開する方式などにより行うことができる。その場合例えば、支持基材としてセパレータ等の剥離性のものを用いることにより、第1A図、第1B図に例示の如き耐熱性基材が介在しないタイプのものを効率的に形成でき、他方、支持基材として耐熱性基材を用いることにより、第2図に例示の如き耐熱性基材が介在するタイプのものを効率的に形成できる。

形成する無機粉末層は、2種以上の無機粉末層を重ねてなる複層構造体であってもよい。無機粉末層の厚さは、インクパターンの形成方式などに応じ適宜に決定してよい。一般には、300 $\mu$ m以下、就中3～100 $\mu$ mとされる。無機粉末の一般的な使用量は、有機バインダ100重量部あたり、10～2000重量部、就中1000重量部以下である。その使用量が10重量部未満では反射率に乏しい場合があり、2000重量部を超えると無機粉末層の吸着性に乏しくなる。反射率の点よりは、無機粉末層に

アクリロニトリル・ブタジエン系共重合体と、ノボラック型フェノール樹脂を成分とする接着剤は、加熱硬化することができて優れた耐熱性、耐薬品性を示すと共に、その硬化前、ないし半硬化状態においては粘着性を有する。その結果、かかる接着剤からなる硬化型耐熱接着層を無機粉末の有機バインダによる保形層に付与した前記の構成により、柔軟性、耐熱性に優れた耐熱性印刷用基材とすることができ、その基材上に適宜な印刷方式で高密度なインクパターンも良好、かつ臨機に付与することができる。また、かかる基材を用いて形成したラベルは、曲面追従性にも優れてその硬化型耐熱接着層を介し被着体に簡便に仮着できかつ加熱固定することができ、350℃程度の加熱温度に耐えて接着状態を持続する。

#### 発明の構成要素の例示

本発明の耐熱性印刷用基材は、第1A図、第1B図、第2図に例示した如く、無機粉末層1の片側に必要に応じ耐熱性基材2を介して硬化型耐熱接着層3を有するものからなる。

における無機粉末の含有量を30g/m<sup>2</sup>以上とすることが好ましい。

無機粉末層の表面粗さ(Ra)は、付与するインクパターンの定着性の向上などの点より0.01～5 $\mu$ m、就中0.05～1.5 $\mu$ mが好ましい。その粗さが0.01 $\mu$ m未満では加熱時に、付与したインクパターンが滲む場合があり、5 $\mu$ mを超えるとインクパターンの形成時に欠けや抜けの生じる場合がある。

また無機粉末層の表面硬度は、非研磨性の適度性等の点より鉛筆の硬さに基づきHB～6H、就中H～5Hが好ましい。すなわち、硬度に乏し過ぎると傷付きやすい反面、硬度に誇り過ぎると例えば金属等が接触した場合にその金属等が削り取られ、その削り屑が基材に付着してこれがパターン識別時の誤読等の原因となりやすい。

無機粉末層の形成に好ましく用いる無機粉末としては例えばチタニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、ジルコニア、酸化ケイ素、チタン酸バリウムの如きセラミック粉末、炭酸カルシウム、タルク、CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni

$\text{O}_2 - \text{CrO}_3$ 、 $\text{CoO} - \text{MnO}_2 - \text{CrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ の如き顔料、アルミニウム粉、ステンレス粉、鉄粉、ニッケル粉、クロム粉、銀粉、金粉の如き金属粉末などがあげられる。就中チタニアが好ましく、特に反射率、インク（付与パターン）の馴染み性、ないし印字性、非研磨性、必要に応じ用いられる耐熱性基材との密着性などの点より、チタニアと炭酸カルシウムとタルクの併用系が好ましい。その併用系においては、チタニアを30～90重量%用いることが特に好ましい。用いる無機粉末の粒径は100 $\mu\text{m}$ 以下、就中50 $\mu\text{m}$ 以下が適当である。

有機バインダとしては、1種又は2種以上の有機高分子が好ましく用いられる。その例としてはポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族系ないし非芳香族系のポリアミド、パラベン酸樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂の如き耐熱性ポリマ、

としては、シランカップリング剤、アルコール変性メラミン樹脂、テトラアルキルチタネートの1種又は2種以上が好ましく用いられる。その使用量は、芳香族ポリアミド100重量部あたり1～35重量部の範囲で、耐熱性や耐熱劣化性、支持基材との接着性などに応じ適宜に決定される。

無機粉末層の片側に、被着体への簡便接着性の付与などを目的として設けられる硬化型耐熱接着層は、アクリロニトリル・ブタジエン系共重合体とノボラック型フェノール樹脂を成分とする接着剤で形成される。

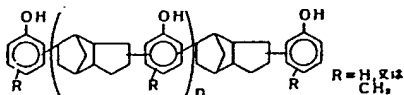
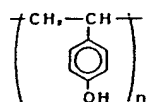
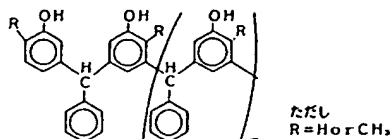
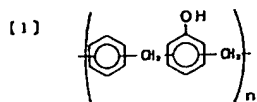
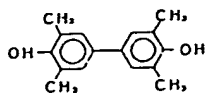
そのアクリロニトリル・ブタジエン系共重合体としては、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリルとブタジエンのほかに例えばアクリル酸やそのエステル類、メタクリル酸やそのエステル類、スチレンなどからなる共重合性モノマを1～50モル%含有する共重合体、それらの共重合体を水添処理してなるものなどがあげられる。アクリロニトリル・ブタジエン共重合体は吸湿性が小さくて金属やプラスチック等との接着

炭化水素系樹脂、ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、アルキド樹脂、繊維素樹脂などがあげられる。就中、無機粉末層の反射率、ないしその維持性、耐熱性、成形性、耐薬品性、付与したインクパターンの視認性、耐擦過性、加熱後や薬品処理後における温存性、必要に応じ用いられる耐熱性基材との密着性などの点より、芳香族ポリアミド、ないし芳香族ポリアミドを50重量%以上用いた他の有機高分子との併用系が好ましい。

無機粉末層の形成に際しては、有機バインダの硬化剤、ないし架橋剤のほか、インクパターンの定着性の向上、支持基材との接着性の向上、塗工液の粘度調節など、種々の目的から適宜な添加剤を配合してよい。架橋剤の使用は、より膜が強くてへたばりや中折れを起し難く、強度、耐熱性、耐熱劣化性に優れる無機粉末層の形成に有効で、耐熱性基材を介在させない形態の場合に特に有利である。ちなみに、芳香族ポリアミド用の架橋剤

力にも優れている。また水添物は、分子中の二重結合部分の減少で耐熱性により優れる。水添処理は例えば、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体等を溶媒中にて触媒の存在下、水素を付加させる方法などにより行うことができ、水添量は限定するものではないが、ヨウ素価(g/100g)に基づいて3～30程度が好ましい。アクリロニトリル・ブタジエン系共重合体は、接着剤の20～90重量%、就中30～80重量%を占める組成で用いることが好ましい。なお、用いるアクリロニトリル・ブタジエン系共重合体は、そのアクリロニトリルの含有量が約10～50重量%のものが好ましい。

ノボラック型フェノール樹脂としては、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、アルキル化フェノールノボラックの如き一般的なノボラック型のフェノール樹脂のほか、ビスフェノールA型やビスフェノールF型、ビスフェノールS型等のノボラック型フェノール樹脂、変性キシレン樹脂、その他下記の化合物を成分とするものや、構造を有するものなどがあげられる。



しい。

前記接着剤に配合することのあるその他の添加剤としては、カーボン、銀粉、ニッケル粉、アルミニウム粉の如き導電性、ないし熱伝導性の付与剤、アルミナ粉、シリカ粉、炭化ケイ素粉の如き絶縁性、ないし熱伝導性の付与剤、チタン系カップリング剤の如き前記粉末等の分散剤、シラン系やアルミニウム系等のカップリング剤の如き耐水性向上剤、使用目的等に応じた種々のポリマないし樹脂の如き改質剤、硬化促進剤などがあげられる。なお硬化促進剤としては例えば、三級アミン類、イミダゾール類、トリフェニルホスフィンの如き三級リン化合物類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートの如き塩類、ジシアングリアミド類、トリフェニルホスフィントリフェニルボランの如き錯体類、酸無水物類などが用いられる。

硬化型耐熱接着層の形成は例えば、無機粉末層の表面、ないし無機粉末層を設けた耐熱性基材の表面に、接着剤を塗工する方式や、接着剤からな

耐熱分解性、低吸湿性等の点より好ましく用いうるノボラック型フェノール樹脂は、前記の構造式〔1〕で表されるものである。就中、そのヒドロキシ当量が80~250で、nが2~200のものが好ましい。

前記接着剤には、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤が配合される。その硬化剤としてはヘキサミン、エポキシ樹脂などが用いられ、就中エポキシ樹脂が好ましく用いられる。そのエポキシ樹脂については特に限定はなく、種々のタイプのものを用いてよい。一般には、ビスフェノールA型やビスフェノールF型、ビスフェノールS型等のエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などが用いられる。エポキシ樹脂の使用量は、ノボラック型フェノール樹脂中のフェノール性水酸基1当量あたり、エポキシ基0.01~1当量、就中0.02~0.5当量が好ましい。エポキシ樹脂は、良接着性の維持の点から用いられるが、フェノール樹脂よりも熱分解しやすく、耐熱分解性に優れた接着剤を調製する点よりはその使用量が少ないほど好ま

るシートを予め形成し、これを接着する方式などにより行うことができる。設ける硬化型耐熱接着層の厚さは5~300μmが一般的であるが、これに限定されず適宜に決定してよい。硬化型耐熱接着層の露出面は、必要に応じ図例の如く、セパレータ等で被覆保護されて実用に供される。

無機粉末層と硬化型耐熱接着層の間に必要に応じ介在させられる耐熱性基材としては、柔軟で耐熱性、熱寸法安定性の良好なものが用いられる。就中、150℃以上の耐熱性を有し、熱収縮率が1.5%以下のものが好ましく用いられる。その例としては、上記の有機バインダとして例示した耐熱性ポリマ等からなるフィルムがあげられる。就中、ポリイミドフィルムが好ましく用いられる。耐熱性基材の厚さは適宜に決定してよく、一般には500μm以下、就中10~200μmとされる。

本発明の耐熱性印刷用基材は、耐熱性の印刷用紙として用いることができる。特に、第3図に例示したように、耐熱性印刷用基材を適宜なサイズに成形して識別ラベル等におけるラベル基材と

して好ましく用いられる。第3図において、7はラベル基材6における無機粉末層に、熱転写式のインクリボンとプリンタを用いて形成したインクパターンである。

ラベルの形成は例えば、ラベル形態等とした耐熱性印刷用基材における無機粉末層にバーコード等の所定のインクパターンを付与する方法により行うことができる。また、耐熱性印刷用基材を硬化型耐熱接着層を介し被着体に接着したのち、所定のインクパターンを付与する方法などによっても行うことができる。

被着体に接着された耐熱性印刷用基材、ないしラベルはそれを加熱処理し、硬化型耐熱接着層を硬化させて固定処理される。加熱温度はその処理時間により異なるが、一般には400℃以下、就中、50～350℃とされる。

無機粉末層へのインクパターンの形成は、転写紙を介しての転写方式、熱転写方式、バーインパクト方式、ドット方式等の各種プリンタを介しての印刷方式、スクリーン印刷方式など、任意な方

式で行ってよい。形成するインクパターンは任意である。なお、耐熱性印刷用基材を形成する場合には、無機粉末と有機バインダの混合物の展開台としてセバレータ等の剥離性支持基材を用いたときには、第1B図の如く、その剥離性支持基材5を無機粉末層1にインクパターンを形成するまでの間、剥がさずに仮着しておいて、パターン形成面を保護しておくことが好ましい。

#### 発明の効果

本発明の耐熱性印刷用基材は、その硬化型耐熱接着層に基づいて優れた耐熱性を発揮し、350℃程度の高温度においても剥がれや浮きを生じず、被着体との良好な接着状態を安定に持続する。また、インクパターンを随機に付与でき、その柔軟に基づいて被着体の曲面部に対しても容易、かつ簡便に接着することができる。さらに、耐熱性基材が介在しないタイプの場合には、構造が簡単で軽量であり、柔軟性、量産性により優れている。

#### 実施例1

チタニア50部（重量部、以下同じ）、炭酸カル

シウム30部、タルク20部、粒度平均分子量約3万の（全）芳香族ポリアミド55部を、N,N-ジメチルアセトアミド195部を用いてロールミルで均一に混練してペーストとし、これをドクターブレード型塗布機にて、剥離剤で処理した厚さ38μmのポリエステルフィルムからなるセバレータの片面にキャストし、乾燥させてセバレータ上に厚さ50μmの白色の無機粉末層を形成した。その表面粗さはRa:0.10μmであった。

次に、フェノールノボラック樹脂130部（上記構造式〔I〕のもの30部を含む）、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（分子量380）10部、2-メチルイミダゾール1部をメチルエチルケトン35部を用いてロールミルで均一に混練してペーストとし、これをドクターブレード型塗布機にて、剥離剤で処理した厚さ85μmの紙セバレータの片面にキャストし、乾燥させて厚さ20μmの硬化型耐熱接着層を形成し、それを前記の無機粉末層の露出面に接着して耐熱性印刷用基材を得た。

前記の耐熱性印刷用基材より所定サイズのラベ

ル基材を切り出し、そのセバレータを剥がして無機粉末層を露出させたのちその面に、バーインパクト式プリンタとインクリボンを介して所定の黒色バーコードパターンを形成してラベルを得、ついで硬化型耐熱接着層用のセバレータを剥がしてこれを厚さ1mmの鋼板に仮着し300℃で1時間、加熱処理した。

前記により、鋼板に強固に接着したラベルを得た。そのラベルに浮きや剥がれは認められなかった。

#### 実施例2

チタニア60部、炭酸カルシウム20部、タルク20部、粒度平均分子量約3万の（全）芳香族ポリアミド35部をN,N-ジメチルアセトアミド205部を用いてロールミルで均一に混練してペーストとし、これをドクターブレード型塗布機にて厚さ25μmのポリイミドフィルムの片面にキャストし、乾燥させて厚さ15μmの白色の無機粉末層を形成した。その表面粗さはRa:0.10μmであった。

次に、アクリル酸含有のニトリル・ブタジエン

ゴム100部、クレゾールノボラック樹脂60部、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(分子量380)5部、2-メチルイミダゾール1部を、メチルエチルケトン35部を用いてロールミルで均一に混練してペーストとし、これをドクターブレード型塗布機にて、剥離剤で処理した厚さ85 $\mu$ mの紙セパレータの片面にキャストし、乾燥させて厚さ10 $\mu$ mの硬化型耐熱接着層を形成し、それを前記のポリイミドフィルムの露出面に接着して耐熱性印刷用基材を得た。

ついで実施例1に準じ、前記の耐熱性印刷用基材を用いたラベルを形成し、それを厚さ1mmのガラス・エポキシ基板に仮着下、加熱接着した。

前記により、ガラス・エポキシ基板に強固に接着したラベルを得た。そのラベルに浮きや剥がれは認められなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1A図は耐熱性印刷用基材を例示した断面図、第1B図は前記実施例の他の提供形態を例示した断面図、第2図は他の耐熱性印刷用基材を例示し

た断面図、第3図はラベルを例示した平面図である。

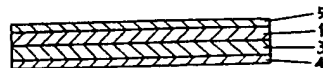
- 1 : 無機粉末層
- 2 : 耐熱性基材
- 3 : 硬化型耐熱接着層
- 6 : ラベル基材
- 7 : インクパターン

特許出願人 日東電工株式会社  
代理人 藤 本 勉

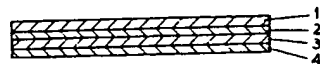
第1A図



第1B図



第2図



第3図

